

Abstract attached

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217529

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.⁹

C 0 9 D 11/02

B 4 1 M 5/00

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

B 4 1 M 5/00

E

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-20989

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月2日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 倉林 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 江口 岳夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インク及びこれを用いるインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 色材濃度の高いインクをインクジェット記録方法に使用する場合の信頼性に優れ、又、カーボンブラックを使用したインクを用いた場合のハイライト部での色調、及び階調性に優れ、更に被記録材上でのマイグレーションの発生のないインク、及びこれを用いるインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 カーボンブラックと、カルボキシル基を有する水溶性染料とを少なくとも含有することを特徴とするインク、及びこれを用いるインクジェット記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンブラックと、カルボキシル基を有する水溶性染料とを少なくとも含有することを特徴とするインク。

【請求項2】 カーボンブラックと水溶性染料の含有率が、重量基準で10:1~1:1である請求項1に記載のインク。

【請求項3】 カーボンブラックと水溶性染料の含有率が、重量基準で5:1~1:1である請求項1に記載のインク。

【請求項4】 更に水溶性有機溶剤と水とを含有する請求項1~3のいずれかに記載のインク。

【請求項5】 水溶性有機溶剤が、グリセリンである請求項4に記載のインク。

【請求項6】 水溶性有機溶剤が、グリセリンと、ジエチレングリコール又はエチレングリコールとの混合物である請求項4に記載のインク。

【請求項7】 インクを記録信号に応じてオリフィスから吐出させて、被記録媒体に記録を行うインクジェット記録方法において、上記インクが請求項1~6のいずれかに記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録に適した、信頼性に優れ、高い画像濃度を与えることが可能なインク及びこれを使用するインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、インクを飛翔させ、紙等の被記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。特に、特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報、特公昭61-59914号公報において開示された方式、即ち、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を発生させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することができる。

【0003】しかしながら、従来のインクジェット記録方法に用いられるインク中の色材としては、主に水溶性染料が使用されており、記録後に印刷物を高温高湿下に放置しておくとき水溶性染料が被記録媒体中で移動する現象、所謂マイグレーションが発生してしまい、記録画像が滲んでしまうという問題が発生した。このマイグレーションの発生を防ぐために、色材を改良して印字物の耐水性を向上させる提案が多数なされている。具体的には、下記に挙げる方法がある。

(1) 印字物が耐水性を有するように水溶性染料を改良

する

(2) 水溶性染料に種々の添加剤を添加する

(3) 色材として油性染料を用いる

(4) 色材として顔料を使用する

【0004】しかしながら、上記したような従来技術には以下のような問題があった。即ち、被記録媒体上における画像濃度を高める目的で、上記したような色材が用いられているインク中の色材濃度を増加させると、インクジェット記録用インクとしての信頼性が著しく低下してしまうという問題があった。ここでいう信頼性とは、(1)吐出耐久性、(2)吐出の周波数特性、(3)ある程度の期間、印刷しないで放置した場合に生じるインクジェットプリントヘッド内のインクの蒸発による色材の固着の発生、(4)インクの長期保存性等に対する安定性のことである。又、上記の問題とは別に、色材として、特にカーボンブラックを用いた場合には、上ハイト部分での顔料の所謂底色が顕著になり、きれいなグラデーションパターンが得られないという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記したような従来技術の課題を同時に解決し、以下に挙げる(1)~(3)を達成することにある。

(1) 色材濃度の高いインクをインクジェット記録ヘッドに使用する場合の信頼性に対する問題の解決。

(2) カーボンブラックを使用したインクを用いた場合のハイト部での色調に対する問題の解決。

(3) 被記録媒体上でのマイグレーションの発生の問題の解決。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、カーボンブラックと、カルボキシル基を有する水溶性染料とを少なくとも含有することを特徴とするインク、及びこれを用いるインクジェット記録方法である。本発明のインクは、特に、被記録媒体として透光性基材を使用するインクジェット記録方法に効果的に作用する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明をより詳細に説明する。本発明のインクは、カーボンブラックと、カルボキシル基を有する水溶性染料とを少なくとも含有することを特徴とする。このような構成の本発明のインクを使用すれば、(1)透過画像濃度が高く、(2)色調が良好で、更に階調表現性が良好で、(3)記録画像の保存性、及び耐マイグレーション性に優れた画像の提供が可能となる。

【0008】以下に本発明のインクを構成する具体的材料について説明する。まず、本発明のインクに使用し得るカーボンブラックとしては、いかなるものでもよいが、本発明において、特に好ましいものとしては下記の

ものが挙げられる。即ち、例えば、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が15~40 μ m、BET法による比表面積が50~300 m^2/g 、DBP吸油量が40~150 $ml/100g$ 、揮発分が0.5~10%、pH値が2~9等の特性を有するものを用いるとよい。このような特性を有する市販品としては、具体的には、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上三菱化成製）、RAVEN1255（以上コロンビア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L、CABOJET200、CABOJET300（以上キャボット製）、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（以上デグッサ製）等が挙げられ、何れも本発明のインクに好ましく使用できる。又、本発明のインク中に含有させるこれらのカーボンブラックの量としては、インク全重量に対して、重量比で1~20重量%、好ましくは2~12重量%となる範囲で用いるとよい。

【0009】本発明のインクにおいては、上記に挙げたようなカーボンブラックをインク中に均一に含有させるために分散剤を使用することが好ましい。この際に使用する分散剤としては、水溶性樹脂などのもので使用することができるが、好ましくは、重量平均分子量が1,000~30,000の範囲のもの、更に好ましくは3,000~15,000の範囲のものを使用するとよい。このような分散剤としては、具体的には、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つは親水性単量体）からなるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。或いは、ロジン、シェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することができる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であるアルカリ可溶型樹脂である。本発明においては、顔料分散剤として用いられるこれらの水溶性樹脂を、インク全重量に対して0.1~5重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0010】分散剤として、上記に挙げたようなアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させるために塩基を添加することが必要である。本発明のインクにおいて、使用し得る塩基類としては、例えば、モノエ

タノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール等の有機アミン、アンモニア、或いは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。

【0011】以上説明したように、本発明のインクにはカーボンブラックが含有されているが、顔料であるカーボンブラックをインク中に含有させたインクの作製方法としては、カーボンブラックを含む水性媒体を攪拌し、分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行うと効果的である。即ち、このようなプレミキシング操作によって、顔料表面の濡れ性が改善され、顔料表面への分散剤の吸着が促進されるため、インク中に顔料が均一に分散されるようになる。又、カーボンブラックの分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機であれば、いかなるものでもよいが、例えば、ボールミル、ロールミル及びサンドミル等を使用することができる。これらの中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用される。このようなものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル及びコボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

【0012】又、カーボンブラックが含有されている本発明のインクをインクジェット記録方法に適用する場合には、耐目詰まり性等の要請から、最適な粒度分布を有するカーボンブラックを用いるとよい。所望の粒度分布を有するカーボンブラックを得るための方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、処理時間を長くすること、吐出速度を遅くすること、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級すること、及びこれらの手法の組み合わせ等の手法が挙げられる。

【0013】又、上記に挙げた本発明のインクの態様は、分散剤によってカーボンブラックをインク中に均一に分散させたものであるが、本発明のインクはこれに限定されない。即ち、本発明のインクにおいては、表面活性基を酸化処理するか、その他の表面処理を施したもので、分散剤が不要のタイプのカーボンブラックも好適に使用できる。即ち、上記に挙げたような処理を施したカーボンブラックの表面は、カルボキシル基やスルホン酸基がリッチになっているため、分散剤を使用しなくても、自己分散し得るタイプのものとなる。

【0014】次に、本発明のインク中に色材として、上記に挙げたカーボンブラックと併存させるカルボキシル基を有する水溶性染料について説明する。本発明で使用する水溶性染料は、可溶化基としてカルボキシル基を少なくとも1つ含有する水溶性染料であり、その具体例を以下に例示する。例えば、下記構造式(a)~(e)で示される染料が挙げられ、具体的には、例示化合物1~31が本発明において好ましく使用される。尚、下記構造式(a)~(e)及び例示化合物1~31の染料にお

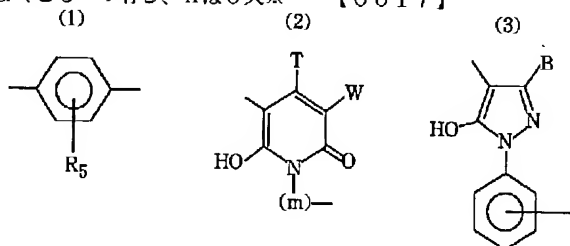
6

*チウムイオン等、アニオン染料に対するカウンターイオンとして従来より公知のものをいずれも使用することができる。

$$\begin{array}{c} \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{J}-\underset{\text{R}_1}{\text{N}}-\text{X} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{L} \\ \quad \quad \quad | \\ \text{Ar}_1-\text{N}=\text{N}-\text{J}_1-\underset{\text{R}_4}{\text{N}}-\text{X} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{R}_2 \\ \text{N}-\text{R}_3 \\ \text{X} \end{array} \right]_n \cdots (n)$$

※は1であり、J、J₁は、独立的に夫々、下記一般式
(1)、(2)及び(3)から選ばれる連結基である。

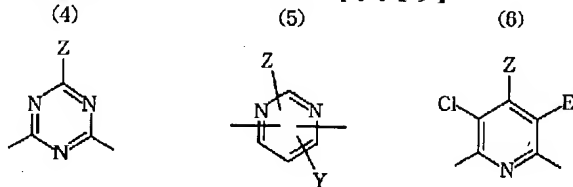
【0017】



★(3) 中、Bは、水素原子、アルキル基又はCOOH基である。又、上記のR₁₀及びR₁₁は夫々独立的に、水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。]

【0018】又、式(a)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は夫々独立的に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基であり、 L は2価の連結基であり、 X は独立的に、カルボニル基又は下記一般式(4)、(5)及び(6)から選ばれる連結基である。

【0019】



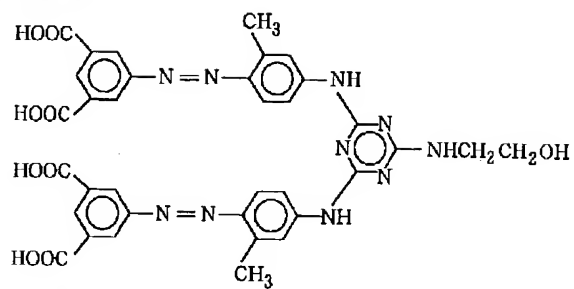
☆い場合には、少なくとも2つのCOOH基を有し、上記式(a)の化合物が、SO₃H基を有する場合は、COOH基を少なくともSO₃H基の数と同数有する。}

40 【0020】構造式(a)で表される化合物の中で好ましい化合物は、置換基としてAr、Ar₁が少なくとも1個のカルボキシル基を有するアリール基又は置換アリール基であり、J、J₁が前記式(1)又は(2)で表される基であり、Xが前記式(4)又は(5)で表される化合物である。構造式(a)で表される化合物の更に好ましい化合物の具体例を以下に示す。

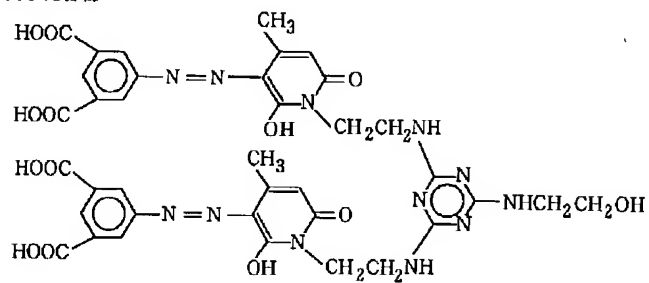
【0021】

7

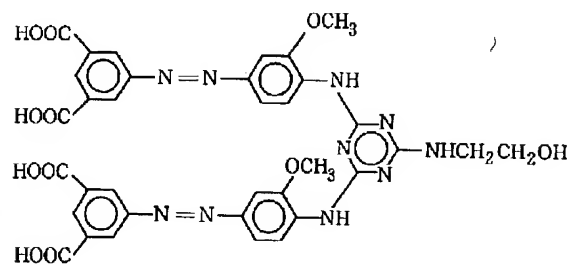
例示化合物1



例示化合物2

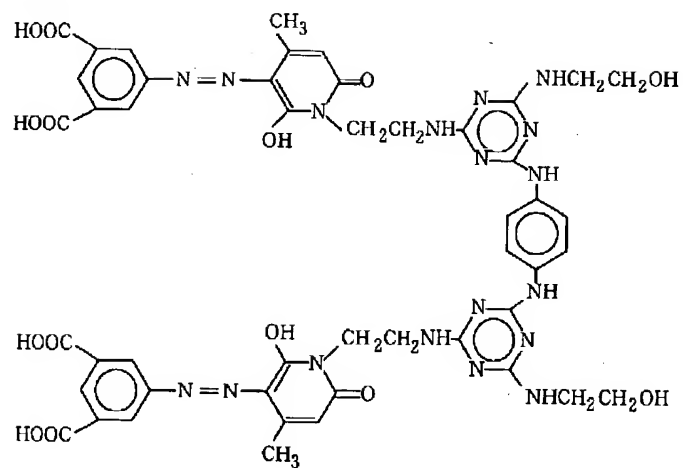


例示化合物3

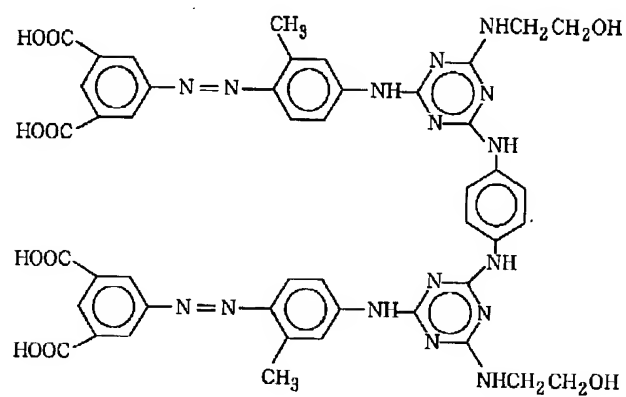


【0022】

9
例示化合物4

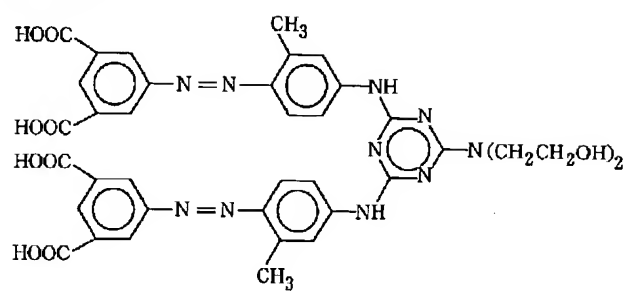


例示化合物5

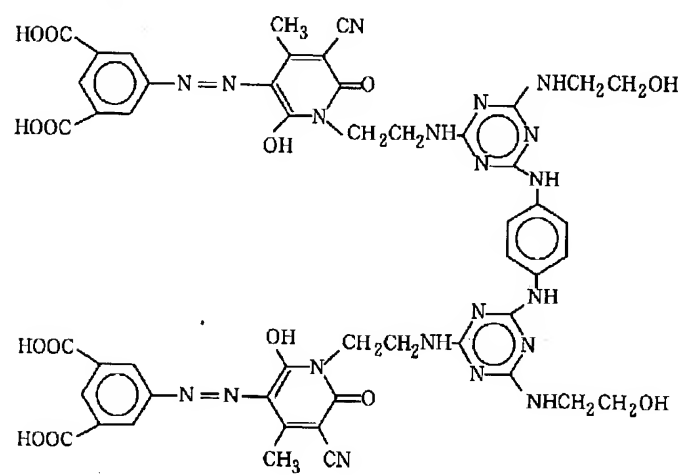


【0023】

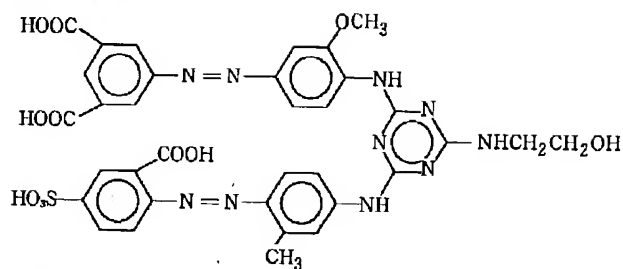
11
例示化合物6



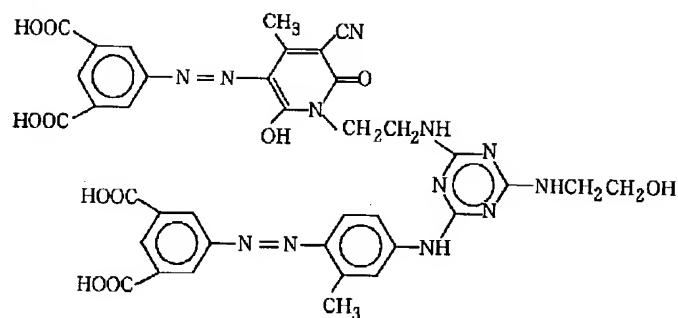
例示化合物7



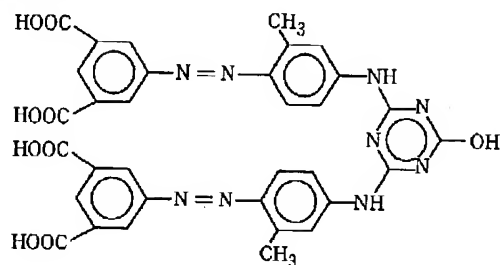
【0024】

13
例示化合物8

例示化合物9

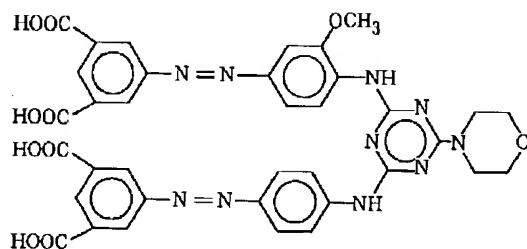


例示化合物10

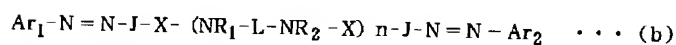


【0025】

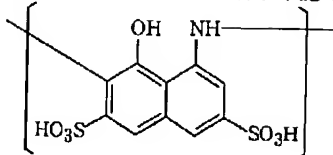
例示化合物11



【0026】



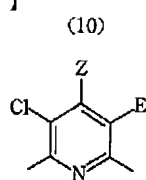
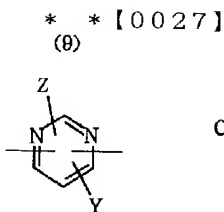
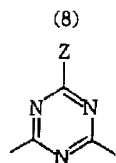
(但し、式(b)中、Jは、下記の式(7)を示す。



... (7)

*又、式(b)中の Ar_1 、 Ar_2 は夫々アリール基又は置換アリール基であり、 Ar_1 、 Ar_2 の少なくとも一つは、 COOH 基を少なくとも一つ有し、 R_1 、 R_2 は独立的に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基であり、 L は2価の連結基であり、 n は0又は1であり、 X は、独立的にカルボニル基又は下記式(8)、(9)、(10)のいずれかを

表わす。



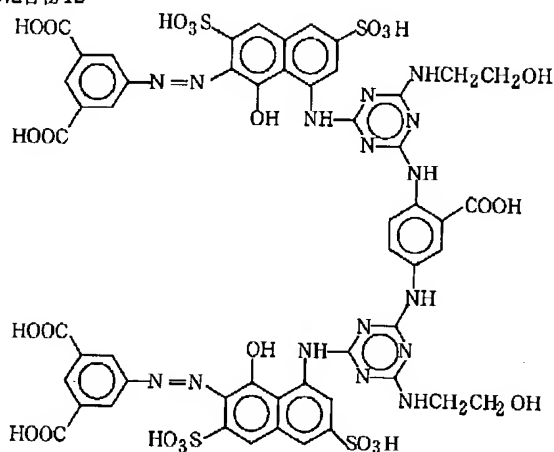
【0028】〔式(8)、(9)、(10)中、Zは、
 独立的に NR_3R_4 、 SR_5 又は OR_5 であり、Yは独立的
 に、水素原子、塩素原子、Z、 SR_6 又は OR_6 であり、
 Eは独立的に、塩素原子又はCN基である。又、上記の
 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は夫々独立的に、水素原子、アル
 キル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニ
 ル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は
 置換アラルキル基であり、又、 R_3 及び R_4 はこれらが結
 合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する
 場合がある。〕

※又、式(b)で表わされる化合物は、 COOH 基を少な
 くとも SO_3H 基の数と同数有する。}

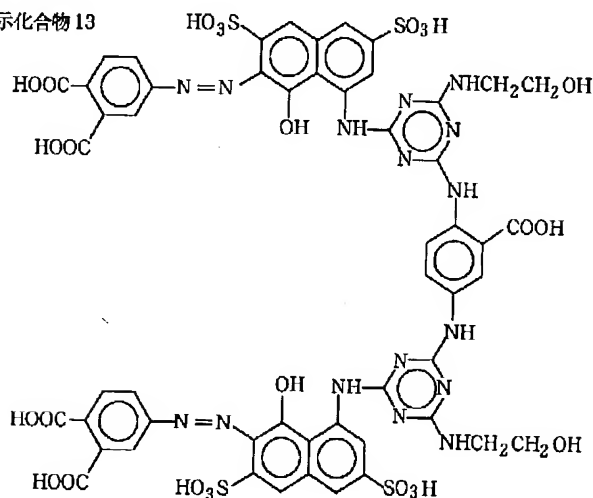
10 【0029】構造式(b)で表される化合物の中で好ま
 しい化合物は、置換基として Ar 、 Ar_1 が少なくとも
 1個のカルボキシル基を有するアリール基又は置換アリ
 ール基であり、Xがカルボニル基又は前記式(8)又は
 (9)で表される基を有する化合物である。構造式
 (b)で表される化合物の更に好ましい化合物の具体例
 を以下に示す。

※ 【0030】

例示化合物12



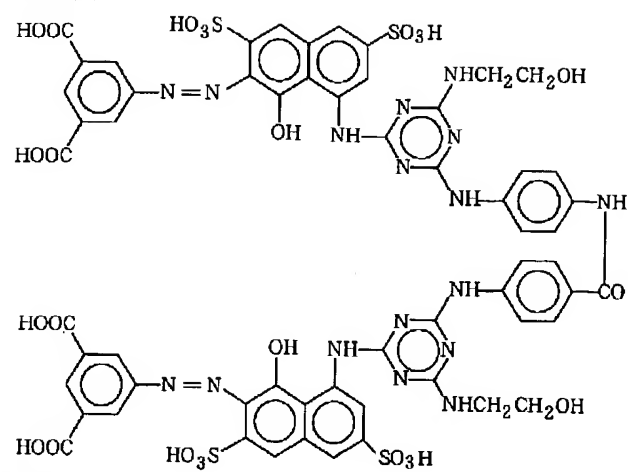
例示化合物13



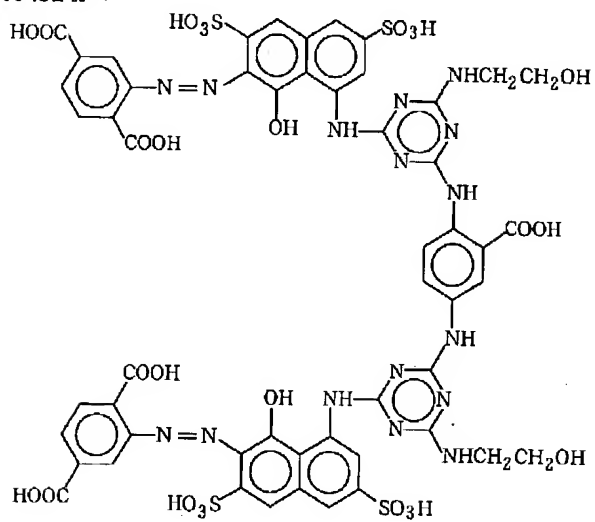
【0031】

17

例示化合物 14



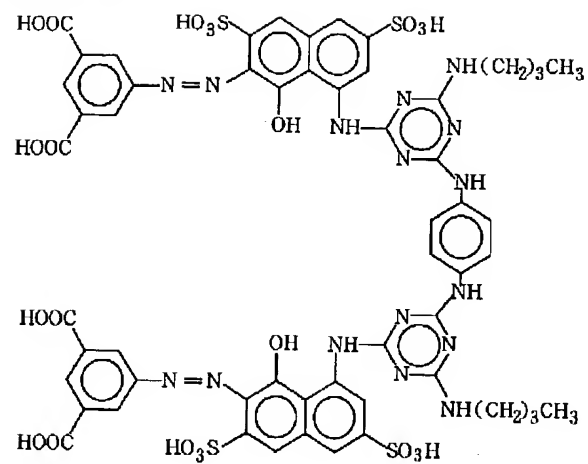
例示化合物 15



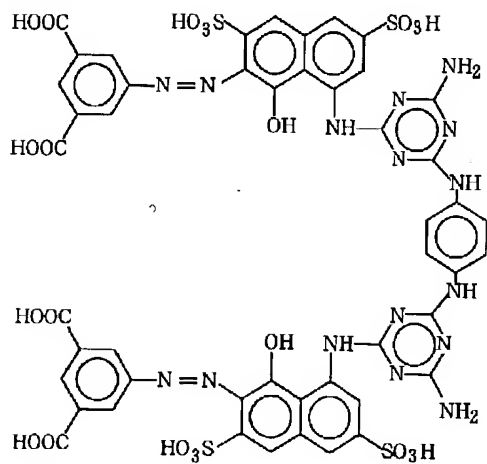
【0032】

19

例示化合物 16



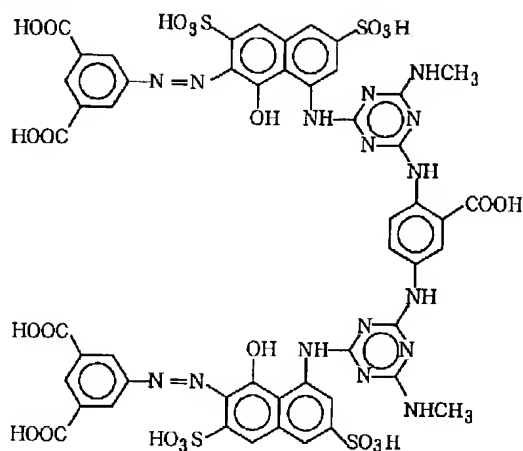
例示化合物 17



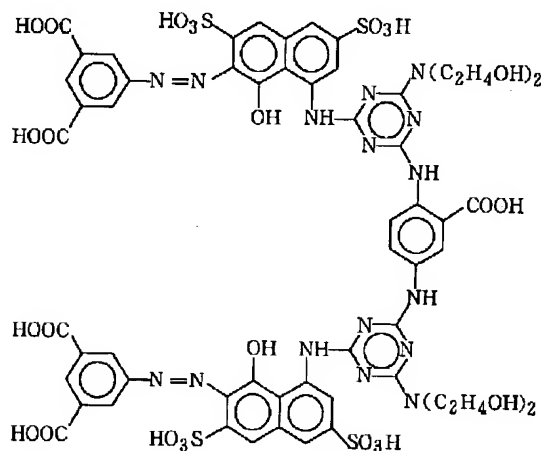
【0033】

21
例示化合物18

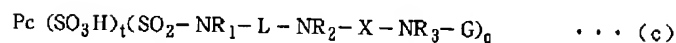
22



例示化合物19



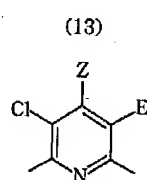
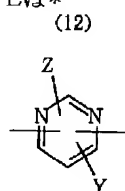
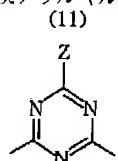
【0034】



〔式(c)中、Pcは金属を含有するフタロシアニン核であり、R₁、R₂、R₃は夫々独立的に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、Lは*

* 2価の連結基であり、Xは独立的にカルボニル基又は下式(11)～(13)

【0035】



【0036】〔式(11)～(13)中、Zは独立的にNR₄R₅、SR₆又はOR₆であり、Yは独立的に水素原子、塩素原子、Z、SR₇又はOR₇であり、Eは独立的に塩素原子又はCN基であり、R₄、R₅、R₆、R₇は夫々独立的に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR₄及びR₅はこれらが結合された※50

※ 窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。〕で表される連結基であり、GはCOOH基1個又は2個の基によって置換された無色の有機基であり、(t+q)は3～4であり、(c)の化合物は、少なくとも一つのSO₃H基と、これと同数のCOOH基を有する。}

【0037】構造式(c)で表される化合物の中で好ま

23

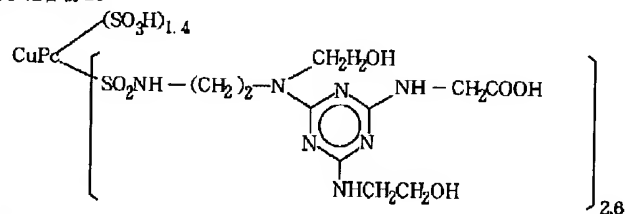
24

しい化合物は、置換基としてXがカルボニル基又は前記式(11)又は(12)で表される基であり、Gがカルボキシル基が少なくとも1個置換された有機酸基を有す*

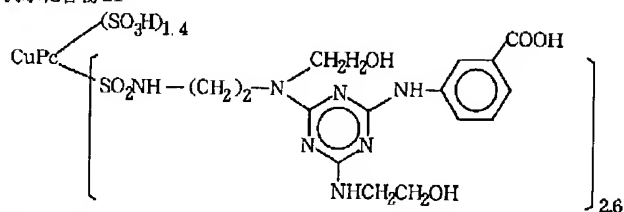
*る化合物である。構造式(c)で表される化合物の更に好ましい化合物の具体例を以下に示す。

【0038】

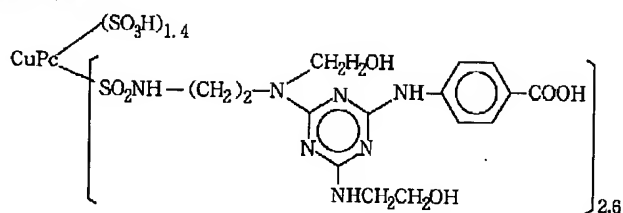
例示化合物20



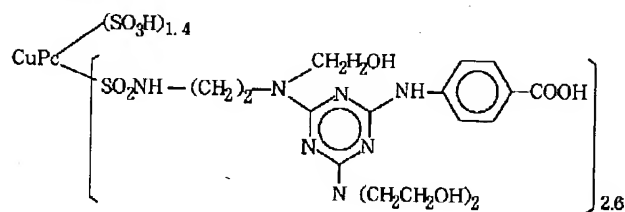
例示化合物21



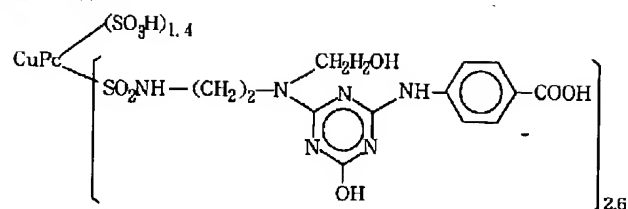
例示化合物22



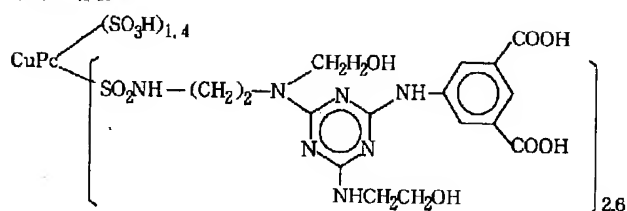
例示化合物23



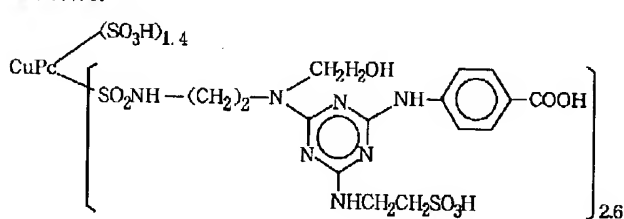
【0039】

25
例示化合物 24

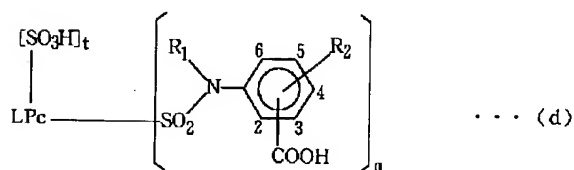
例示化合物 25



例示化合物 26



【0040】



〔式中Lは金属カチオン又は水素を表し、Pcは3~4の原子価を持つフタロシアニン基、R₁は水素、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、置換アラルキル基を表す。R₂は水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は任意の置換アミノ基である。(t+q)は3~4であり、COOHは式(d)中の2、3、5又は6の位置に付くものである。〕

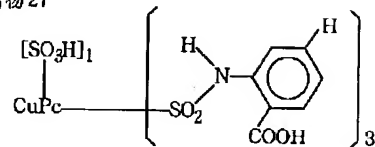
構造式(d)で表される化合物の更に好ましい化合物の具体例を以下に示す。

【0041】

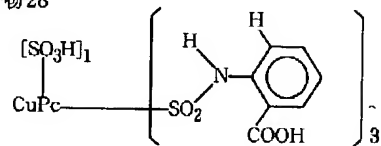
40

*

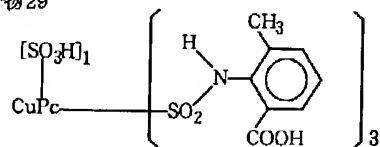
* 例示化合物 27



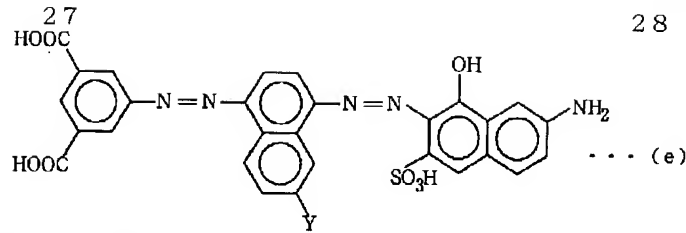
例示化合物 28



例示化合物 29



【0042】

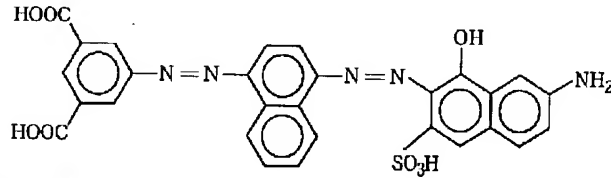


(式中Yは水素原子又はSO₃Hである。)

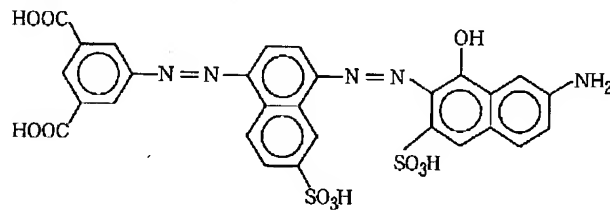
* しい化合物の具体例を以下に示す。

【0043】構造式(e)で表される化合物の更に好ま*

例示化合物30



例示化合物31



【0044】上記したようなカルボキシル基を少なくとも有する水溶性染料と、前記したカーボンブラックとのインク中における使用比率については、本発明のインクにおいては、カーボンブラック：染料が重量比で、好ましくは10：1～1：1、より好ましくは5：1～1：1の範囲となるようにする。

【0045】本発明のインクは、上記したような色材を有するものであることを特徴とするが、これらを分散又は溶解するために、水性媒体が用いられる。本発明のインクにおいて好ましく用いられる水性媒体は、水と水溶性有機溶剤の混合溶媒であるが、水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水(脱イオン水)を使用することが好ましい。又、水と混合して使用される水溶性有機溶剤として、特に本発明のインクに好適な溶剤はグリセリンである。又、グリセリンの添加量は、インク中の重量%で2～30wt%、更に好適な使用範囲としては5～15wt%である。本発明において更に好適な水溶性有機溶剤は、グリセリンと、ジエチレングリコール又はエチレングリコールとの混合溶剤である。この場合の混合溶剤のインク中の含有量としては、グリセリンとジエチレングリコール又はエチレングリコールとの混合物として、インク中に2～30wt%の範囲で用いることが好ましく、更に好適な使用範囲は5～15wt%である。

【0046】本発明のインクにおいては、水性媒体として、これらのグリセリン、或いはグリセリンとジエチレングリコール又はエチレングリコールとの混合物を、更

※に、下記に挙げるような他の水溶性有機溶剤と混合して用いることができる。本発明のインクにおいては、インク中における水溶性有機溶剤のトータル含有量が、インク全体の量に対して重量%で2～60wt%、更に好適な範囲として5～25wt%となるようにするとよい。

【0047】本発明で好適に使用される上記した以外の他の水溶性有機溶剤としては、下記のものが挙げられる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1から4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、トリエチレンモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール等のアルキルエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられるが、これらに限

定されるわけではない。

【0048】本発明のインクには、以上述べたカーボンブラック、カルボキシル基を有する水溶性染料、水性媒体等の他に、インクの諸物性を調整する目的で、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防腐剤等を適宜添加することができる。インクとしての好ましい表面張力は、15～60 dyn/cm、更に好適な範囲は、20～50 dyn/cmである。

【0049】上記したようなカーボンブラックが含有されたインクの作製方法としては、始めに、分散剤としての水溶性樹脂及び水が少なくとも含有された水性媒体にカーボンブラックを添加し、攪拌した後、前述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液に水溶性染料、サイズ剤、及び上記で挙げたような適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌して本発明のインクとする。

【0050】本発明のインクは、インクジェット記録方式に好適に用いることができる。本発明のインクを使用して画像を形成する場合の被記録媒体としては、特に限定されるわけではなく、コピー用紙、ボンド紙等の普通紙やインクジェット記録用に特別に調製されたコート紙、光沢紙やOHPフィルム等が好適に使用される。本発明のインクは、これらの中でも特に透光性基材上にインク受容層を設けた構成の被記録媒体を使用すると、本発明の効果が最も効果的に現われるので好ましい。更に、透光性の被記録媒体のインク受容層の上に加熱溶融層を設け、印字後に加熱してこの加熱溶融層を溶融させることによって、記録画像を保護する保護膜が形成されるような被記録媒体を使用すれば、記録画像の耐水性、擦過性等が向上してより好ましい。

【0051】次に上記した本発明のインクを用いて記録を行うのに好適なインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。ヘッド13は、インクを通す溝14を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は、酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、及びアルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。

【0052】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、不図示の圧力によりメニスカス23を形成している。今、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号情報が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出しインク小滴24となり、吐出オリフィス22より被記録媒体25に向かって飛翔する。

【0053】図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1で説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作製されている。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0054】図4に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0055】上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0056】51は被記録媒体を挿入する為の給紙部、52は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0057】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0058】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にあ

る。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド65が記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0059】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで、40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク吸収部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。

【0060】本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記のごときヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示すごときそれらが一体となったものにも好適に用いられる。図6において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

【0061】インク吸収体の材料としては、ポリウレタン、セルロース又はポリビニルアセタールを用いることが本発明にとって好ましい。72は記録ユニット内部を*

(カーボンブラック分散体の組成)

・P-1水溶液（固形分20%）	40部
・カーボンブラック Mogul L（キャボット製）	24部
・グリセリン	10部
・ジエチレングリコール	10部
・水	135部

【0065】上記で得たカーボンブラック分散体を使用して、カーボンブラックと、下記に構造式を示したカルボキシル基を有する水溶性染料である例示化合物31と※

・カーボンブラック	3wt%
・下記の例示化合物31	1.5wt%
・下記の例示化合物20	0.5wt%
・グリセリン	10wt%
・ジエチレングリコール	10wt%
・水	75wt%

【0066】

*大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0062】

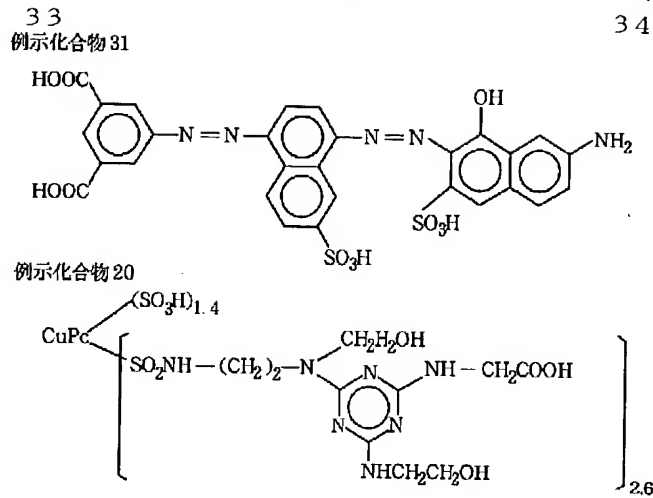
【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。下記インクを作製して、キヤノン製カラーインクジェットプリンタBJC-600のBk、Y、M及びC用のタンクに各々同じインク（Bkインク）を充填し、各々100%デューティー及び100%デューティー印字を4色分のインクを重ね、最大400%になるようにベタパターンを印字した。又、被記録媒体としては、キヤノン製カラーインクジェットプリンター用のOHP用の透明シートCF-102を用いた。この被記録材上に印刷を行い、更に、後述する評価を行った。

【0063】実施例1

以下のようなインクを作製し、実施例1のインクとした。アニオン系高分子P-1（スチレン-メタクリル酸-エチルアクリレート、酸価400、重量平均分子量6,000、固形分20%の水溶液、中和剤：水酸化カリウム）を分散剤として用い、以下に示す材料をバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ3時間分散処理を行った。分散後の溶液の粘度は9cps、pHは10.0であった。この分散液を遠心分離機にかけて粗大粒子を除去し、重量平均粒径100nmのカーボンブラック分散体を作製した。

【0064】

※20、及び水性媒体との割合が重量で下記の割合になるように混合し、実施例1のインクとした。



【0067】実施例2

実施例1において、カーボンブラック分散体を作製する場合に使用したカーボンブラックを、キャボット社製Cabojet 200に代えた以外は実施例1と同じようにして、実施例1と同様の組成のインクを作製し、実施例2のインクとした。

【0068】実施例3

実施例1において、カーボンブラック分散体を作製する場合に使用したカーボンブラックを、キャボット社製Cabojet 300に代えた以外は実施例1と同じようにして、実施例1と同様の組成のインクを作製し、実施例3のインクとした。

【0069】比較例1

色材としてカーボンブラック5wt%のみを使用し、カルボキシル基を有する水溶性染料を使用しないこと以外は実施例1と同じようにして、実施例1と同様の組成のインクを作製し、比較例1のインクとした。

【0070】〔評価項目〕

(1) 画像濃度及び色調

上記した実施例1～3及び比較例1のインクを使用し、先に述べた方法で得られたOHP用の透明シート上の400%ベタ画像の印字部について、マクベス測定器を使用して透過濃度を測定し、その結果を表1に示した。又、これらのインクを使用して16階調をとった時の色調を官能試験により観察し、下記の基準で評価し、その結果を表1に示した。

◎; 優

○; 良好、実用上、問題なし

×; 問題あり

【0071】(2) 吐出安定性

キヤノン製カラーBJC-4000のBkインクとカラーインクの共用ヘッドのBk用の交換タンクに、実施例1～3及び比較例1のインクを充填し、A4サイズの被記録媒体にベタを連続して印刷し続けた。この際に得られる被記録媒体上の印刷物の印刷状態を目視にて観察し*

*て、インクの吐出安定性の評価とし、下記の基準で評価した。その評価結果を表1に示した。

◎; 優

○; 良好、実用上、問題なし

×; 問題あり

【0072】(3) 吐出耐久性

キヤノン製カラーBJC-4000のBkインクとカラーインクの共用ヘッドのBk用の交換タンクに、実施例1～3及び比較例1のインクを充填し、吐出耐久性の評価を行なった。即ち、上記した装置でA4記録紙に、テキストのみが書かれた文書を連続して印字し、タンク交換を10回行うまでの間、印刷し続けた。そして、耐久終了近くの被記録媒体上の印刷物の印刷状態を観察し、吐出耐久性の評価とし、下記の基準で評価した。その評価結果を表1に示した。

◎; 優

○; 良好、実用上、問題なし

×; 問題あり

【0073】(4) 保存安定性

実施例1～3及び比較例1のインクをガラス瓶に入れ、45℃で1ヶ月保存した後、保存前後におけるインク中のカーボンブラックの平均粒子径、及びインク粘度を比較し、インクの保存安定性の評価を行って、下記の基準で評価した。その評価結果を表1に示した。尚、インク中のカーボンブラックの平均粒子径の測定は、マウンテックCo., Ltd製マイクロトラックSB-UPA150-100を使用して行い、インク粘度の測定は、E型粘度計を使用して行った。

◎; 優

○; 良好、実用上、問題なし

×; 問題あり

【0074】(5) 耐固着性

上記の(2)吐出安定性及び(3)吐出耐久性で用いたBJC-4000に実施例1～3及び比較例1のインクを搭載し、プリンターの電源をOFF状態にして30℃

35

で10%RHの環境下に2週間放置した。その後、常温常湿下に2時間程度放置した後、電源を投入し、通常のヘッドクリーニング操作で全ノズルが吐出可能になるかどうかを調べることによって、耐固着性の評価を行った。

◎; 優

○; 良好、実用上、問題なし

×; 問題あり

【0075】(6) 耐マイグレーション性

実施例1〜3及び比較例1のインクを使用し、夫々のインクを用いて被記録媒体に単一ドットを50個独立に印*

36

* 刷して印字物を得た。そして、得られた印字物を12時間常温常湿下に放置した後、更に、該印字物を30℃で80%RHの環境下に2週間放置した。このようにして高温高湿下に保持された印字物について、被記録媒体上のドット径を保存前後で比較し、耐マイグレーションの評価を行なって、下記の基準で評価した。

◎; 優

○; 良好、実用上、問題なし

×; 問題あり

【0076】表1: 評価結果(実施例1〜3及び比較例1)

インク	画像濃度		吐出安定性	吐出耐久性	保存安定性	耐固着性	耐マイグレーション性
	OD値	色調					
実施例1	3.0	◎	○	○	◎	○	◎
実施例2	2.8	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例3	2.9	◎	○	◎	○	◎	◎
比較例1	3.5	×	○	○	○	○	○

尚、表1に示したように、比較例1のインク(色材:カーボンブラック5%のみ)は、色調が赤みを帯び、色調を調べた結果、画質が劣っていた。

【0077】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、下記に挙げる(1)〜(3)の項目に優れたインクジェット用ブラックインクを提供することが可能になる。即ち、

(1) 色材濃度の高いインクをインクジェット記録ヘッドに使用した場合の信頼性(画像濃度、吐出安定性、吐出耐久性、保存安定性、耐固着性)に優れたインクが提供される。

(2) カーボンブラックを使用したインクを用いた場合のハイライト部での色調、及び階調性に優れたインクが提供される。

(3) 被記録媒体上でのマイグレーションが抑制されたインクが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッドの縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッドの横断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

13: ヘッド

※14: インク溝

15: 発熱ヘッド

16: 保護膜

17-1、17-2: アルミニウム電極

18: 発熱抵抗体層

19: 蓄熱層

20: 基板

21: インク

22: 吐出オリフィス(微細孔)

23: メニスカス

24: インク小滴

25: 被記録媒体

26: マルチ溝

27: ガラス板

28: 発熱ヘッド

40: インク袋

42: 栓

44: インク吸収体

45: インクカートリッジ

50 51: 給紙部

52: 紙送りローラー

53: 排紙ローラー

61: ブレード

62: キャップ

63: インク吸収体

64: 吐出回復部

65: 記録ヘッド

66: キャリッジ

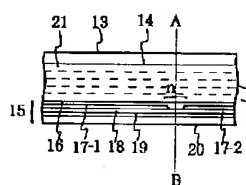
67: ガイド軸

※50 68: モーター

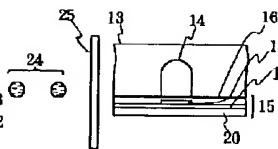
69: ベルト
70: 記録ユニット

71: ヘッド部
72: 大気連通口

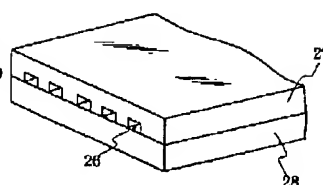
【図1】



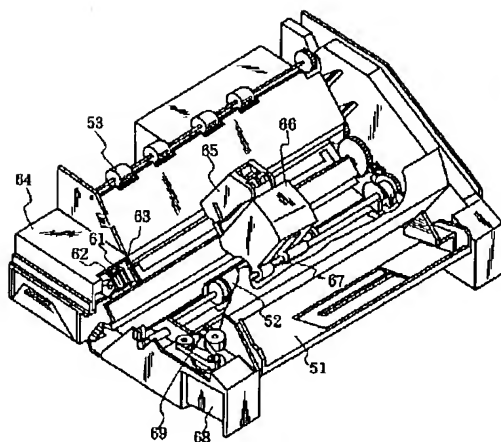
【図2】



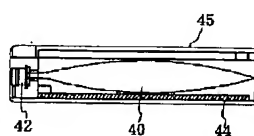
【図3】



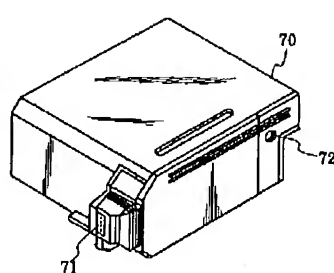
【図4】



【図5】



【図6】



☐

L3: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 10, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-502490

DERWENT-WEEK: 199943

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Inkjet recording ink having high color tone and preservation stability - has carbon black and a water soluble dye consisting of carboxy group

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

CANON KK

CÁNO

PRIORITY-DATA: 1998JP-0020989 (February 2, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ JP 11217529 A

August 10, 1999

020

C09D011/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 11217529A

February 2, 1998

1998JP-0020989

INT-CL (IPC): B41 M 5/00; C09 D 11/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11217529A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The inkjet recording ink (21) contains carbon black and a water-soluble dye having carboxy group.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the inkjet recording method. Ink is discharged from discharge orifices (22) depending on a recording signal and an image is recorded on a recording medium.

USE - For inkjet recording.

ADVANTAGE - The ink has excellent image density, discharge stability, discharge durability, preservation stability and high color tone. The ink does not migrate on the recording medium and does not adhere to the nozzle of the printer.

DESCRIPTION OF DRAWING - The figure shows a cross-sectional chart of the head of an inkjet recorder: (21) Ink; (22) Ink discharge orifices.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/6

TITLE-TERMS: RECORD INK HIGH TONE PRESERVE STABILISED CARBON BLACK WATER SOLUBLE DYE CONSIST CARBOXY GROUP

DERWENT-CLASS: E24 G02 P75 T04